

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-251972

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 13/463

D 0 6 M 13/46

11/00

11/00

// C 1 1 D 1/62

C 1 1 D 1/62

3/04

3/04

3/20

3/20

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-55358

(22) 出願日

平成9年(1997) 3月11日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 富所 進

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 土屋 芳計

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 大迫 仁志

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外7名)

(54) 【発明の名称】 カチオン界面活性剤の加水分解抑制剤、及びカチオン界面活性剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤を提供することにより、環境汚染が起こり難く、機能とコストの両面において優れた性能を有する柔軟剤組成物を提供する。

【解決手段】 エステル結合を有するカチオン界面活性剤65～80%、及び水2～12%を含むカチオン界面活性剤組成物であって、水溶性アルカリ金属塩及び水溶性アルカリ土類金属塩の少なくとも1種を含む、エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤100～500ppmを含むことを特徴とするカチオン界面活性剤組成物。また、該組成物は溶媒として低級アルコールを含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性アルカリ金属塩及び水溶性アルカリ土類金属塩の少なくとも1種を含む、エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤。

【請求項2】 エステル結合を有するカチオン界面活性剤65～80%、及び水2～12%を含むカチオン界面活性剤組成物であって、請求項1記載の加水分解抑制剤100～500ppmを含むことを特徴とするカチオン界面活性剤組成物。

【請求項3】 さらに溶媒として低級アルコールを含む、請求項2記載のカチオン界面活性剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤、及び該加水分解抑制剤を含む、エステル結合を有するカチオン界面活性剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、衣類用柔軟剤基剤として長鎖を有するジアルキルカチオン界面活性剤が用いられてきたが、該界面活性剤は生分解性が劣り、排出された環境を汚染する可能性が高かった。このためエステル結合を有するカチオン界面活性剤が衣類用柔軟剤基剤として用いられるようになった。該カチオン界面活性剤には、例えば、特開平1-249129号公報、米国特許第4767547号明細書、特表平8-507766号公報などで柔軟化化合物として挙げられているジエステル第4級アンモニウム化合物がある。しかし、エステル結合を有するカチオン界面活性剤は、エステル結合部位が加水分解し易いため、製造後、使用されるまで品質維持が必要であり、また加水分解が起こると脂肪酸が副生し、柔軟剤の保存安定性に悪影響を与えるという欠点がある。

【0003】このため、エステル結合を有するカチオン界面活性剤は製造後、使用時まで加水分解を抑制するよう取り扱う必要があり、そのため次の2種の方法が用いられてきた。

(1) まず、カチオン界面活性剤を含む組成物の水分を極端に低くし、溶媒として低級アルコールを用いる方法である。しかし、この方法では水に代えて溶媒として低級アルコールを用いるためコストが高くなり、また組成物の引火性が高くなるため製造時及び取扱の両面で所定の設備が必要になり、結果としてさらにコスト増加になる。

(2) また、製造時から使用時まで低い温度で取り扱うことにより、加水分解を抑制する方法もある。しかし、低温での取り扱いで生じるコストの他に、ヨウ素価の高い、アルキル化原料を使用してカチオン界面活性剤を製造するため、柔軟性能が低下するという問題がある。このように、柔軟剤組成物にエステル結合を有するカチオン界面活性剤を用いると、柔軟剤組成物の機能とコスト

の両面において問題が起こっていた。

【0004】

【発明の解決しようとする課題】本発明は、柔軟剤組成物中のエステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤を提供することにより、先に記載したような従来技術の問題点を解決し、環境汚染が起こり難く、機能とコストの両面において優れた性能を有する柔軟剤組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために研究を行った。その結果、エステル結合を有するカチオン界面活性剤組成物に含まれる水がカチオンに水和し、エステル結合の加水分解を引き起こすと考えられるので、このカチオンの水和を防ぐため、該組成物に水に対する溶解性の優れた中性塩を加えたところ、該中性塩がカチオンの水和水を奪い、加水分解を抑制することを見出した。そして、水溶性アルカリ金属塩及び水溶性アルカリ土類金属塩の少なくとも1種を加えることにより、エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解を効率的に抑制できるという知見を得た。本発明は該知見に基づいてなされたものである。したがって、本発明は水溶性アルカリ金属塩及び水溶性アルカリ土類金属塩の少なくとも1種を含む、エステル結合を有するカチオン界面活性剤の加水分解抑制剤を提供する。さらに本発明は、エステル結合を有するカチオン界面活性剤65～80%、及び水2～12%を含むカチオン界面活性剤組成物であって、前記加水分解抑制剤100～500ppmを含むことを特徴とするカチオン界面活性剤組成物を提供する。なお、本明細書において“%”は特に断らない限り重量%を意味する。

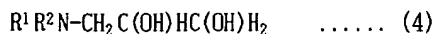
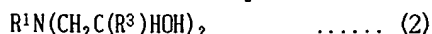
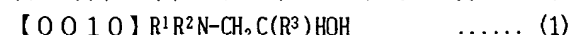
【0006】本発明で用いる水溶性塩は、無機酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩、並びに炭素原子数1～4個の低級有機酸のアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩であり、これらの塩を単独で又は組合わせて使用することができる。これらの水溶性塩の好ましい例を挙げると、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、硫酸リチウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、リン酸とその同族体のリチウム、ナトリウム及びカリウム塩、塩化マグネシウム、塩化カルシウムなどの無機塩、酢酸、プロピオン酸、酪酸、コハク酸、マレイン酸、酒石酸、クエン酸などのリチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム及びマグネシウムなどの有機塩がある。なお、有機酸の塩は有効成分のカチオンと複分解を起こすと考えられるが、特に問題はない。該水溶性塩の添加量は、カチオン界面活性剤組成物に対して50～1000ppm、好ましくは100～500ppm、特に好ましいのは150～450ppmである。該添加量の下限を50ppm以上とするのは、抑制効果を発現させるためであり、上限を1000ppmとするのは、カチオン組成物に対する溶解度の上限で、これ以上添加すると塩

が析出してしまふからである。

【0007】本発明では、カチオン界面活性剤組成物の成分として水を2～12%、好ましくは3～9%、特に好ましくは4～7%加える。本発明で該組成物に所定量の水を加えることにより、低級アルコールの添加量を減らしコストを下げることができ、該組成物の引火性を低くして取り扱いを安全かつ容易にでき、かつ製品粘度を容易に調節できるという効果がある。また、カチオンは両親媒性物質であるから、適量の水を加えると結晶化し難くなり、溶解性が増すので、より低温での取扱いが可能になる。

【0008】なお、水の添加量を規定するのは、2%より低いとエステル結合の加水分解が少なくなり、加水分解を抑制する必要がないからであり、12%より高いと粘度上昇により、該組成物が取り扱い難くなるからである。また、本発明で用いる低級アルコールは、炭素原子数1～5個の一価又は二価のアルコールである。該低級アルコールの例を挙げると、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、及びこれらの混合物がある。該低級アルコールは溶媒として用いるので他の成分の残部であり、およそ組成物の10～40%である。また、本発明の組成物に必要に応じて加える安定剤の例を挙げると、アスコルビン酸、没食子酸プロピル、ブチル化ヒドロキシトルエン、第3級ブチルヒドロキノン、天然トコフェノール、ブチル化ヒドロキシアニソール、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸、クエン酸イソプロピル、没食子酸とC₈～C₂₂アルカノールとのエステルなどがある。

【0009】本発明で用いるエステル結合を有するカチオン界面活性剤とは、少なくとも1個以上のエステル結合を有する生分解性の第4級アンモニウム化合物をいう。特に該化合物のうち、本願出願人の出願にかかる特開平7-138211号公報、及び特願平8-323660号に開示されているアルカノールアミンエステルの第4級アンモニウム塩が好ましい。なお、以下の説明において、特に断らない限りアルカノールアミンエステルの第4級アンモニウム塩を第4級アンモニウム塩という。次に、該第4級アンモニウム塩について説明する。該第4級アンモニウム塩は、アルカノールアミンと不飽和又は飽和脂肪酸低級アルキルエステルとをエステル交換反応させて得られる生成物であって、例えば、特開平7-138211号公報に開示された方法で製造することができる。該第4級アンモニウム塩の製造に用いるアルカノールアミンは、通常、第4級アンモニウム塩の製造に用いられているものであれば、特に制限なく使用することができる。本発明では次の式(1)～(4)のアルカノールアミンが好ましい。



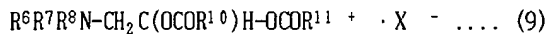
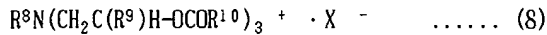
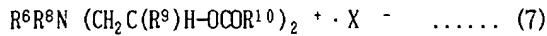
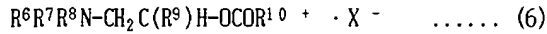
これらの式中、R¹及びR²は、水素、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アミノアルキル基、N-置換アミノアルキル基、アミドアルキル基又はN-置換アミドアルキル基であって、R¹及びR²は同一でも異なってもよく、かつ少なくとも一方は水素以外の置換基であり、R³は水素又はメチル基である。

【0011】このアルカノールアミンの具体的な例を挙げると、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、プロピルジエタノールアミン、ブチルジエタノールアミン、オクチルジエタノールアミン、デシルジエタノールアミン、ドデシルジエタノールアミン、テトラデシルジエタノールアミン、ヘキサデシルジエタノールアミン、ステアリルジエタノールアミン、オレイルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジプロピルエタノールアミン、ジブチルエタノールアミン、ジイソブチルエタノールアミン、ジオクチルエタノールアミン、ジデシルエタノールアミン、ジドデシルエタノールアミン、ジテトラデシルエタノールアミン、ジヘキサデシルジエタノールアミン、ジステアリルエタノールアミン、ジオレイルエタノールアミン、N-メチル、N-(2-ヒドロキシエチル)プロピレンジアミン、N-メチル、N-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、3-ジメチルアミノプロピレングリコール、3-ジエチルアミノプロピレングリコールなどがある。

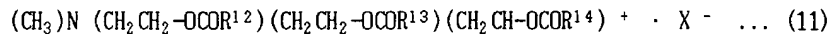
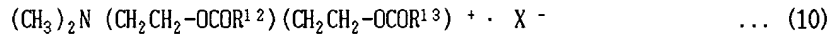
【0012】また、該第4級アンモニウム塩の製造に用いる不飽和又は飽和脂肪酸あるいは脂肪酸低級アルキルエステルは、通常、第4級アンモニウム塩の製造に用いられているものであれば、特に制限なく使用することができる。脂肪酸又はこの脂肪酸低級アルキルエステルの具体的な例を挙げると、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、ジメチルオクタン酸、ブチルヘプチルノナン酸、メチルヘンエイコサン酸、オクテン酸、デセン酸、ドデセン酸、オクタデセン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、エライジン酸、エイコセン酸、エルカ酸、ドコセン酸、牛脂脂肪酸、椰子油脂肪酸、パーム油脂肪酸、パーム核油脂肪酸、魚油脂肪酸および脂肪酸のメチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステル、n-プロピルエステル、グリセライド、グリコールエステルなどがある。なお、不飽和脂肪酸は、シス体又はトランス体のいずれであっても、あるいはその両者の混合物であっても良い。

【0013】本発明の第4級アンモニウム塩は、次のように製造する。まず前記脂肪酸とアルカノールアミンとを無触媒で反応させてアミンを得る。前記脂肪酸低級アルキルエステルとアルカノールアミンとをアルカリ性触媒の存在下でエステル交換反応させて、得られたエステ

ル交換反応生成物に、酸性物質を加えてエステル交換反応生成物中のアルカリ性触媒を中和する。得られたアミンをアルコール溶媒中で4級化処理する。この第4級アンモニウム塩の製造は、特開平7-138211号公報に開示されている公知の方法により行うことができる。なお、前記の製造方法で製造した第4級アンモニウム塩のうち、本発明の組成物に好ましいものは、下記式(6)～(9)の化合物である。



【0014】前記式(6)～(9)において、 R^6 及び R^7 は、水素、アルキル基、アルケニル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基、アミノアルキル基、N-置



式(10)及び(11)中において、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は直鎖又は分岐鎖状の炭素原子数1～21個のアルキル基又はアルケニル基である。なお、当該カチオン界面活性剤の含有量は、組成物に対し60～90%、好ましくは70～80%、特に好ましくは65～75%である。このように下限を60%とするのは、これより少ないと溶媒の量を増加しなければならないので経済性が悪くなるからであり、上限を90%とするのは、これより高いと粘度が高くなって組成物が取り扱い難くなるからである。なお、該カチオン界面活性剤の製造過程で生じる各種副生物も、本発明の組成物を構成する成分として含まれる。

【0016】

【実施例】次に、実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

〔実施例1〕エステル結合を有するカチオン界面活性剤としてN,Nジタロイルオキシ-N,Nジメチルアンモニウムクロライドを用いた。該界面活性剤73.3%、牛脂脂肪酸1.03%、遊離アミン及びアミン塩1.0%およびエタノール約24%からなるカチオン界面活性剤溶液100gに、1%の塩化ナトリウム水溶液、1%の塩化カリウム水溶液、0.6%の硫酸ナトリウム水溶液、0.6%の硫酸カリウム水溶液、0.6%の硫酸マグネシウム水溶液、0.6%の塩化マグネシウム水溶液、0.6%の塩化カ

換アミノアルキル基、アミドアルキル基又はN-置換アミドアルキル基であって、 R^6 及び R^7 は同一でも異なってもよく、かつ少なくとも一方は水素以外の置換基であり、 R^9 は水素又はメチル基である。また、 R^{10} 及び R^{11} は、直鎖又は分岐鎖状の炭素数1～21のアルキル基又はアルケニル基であり、同一でも異なってもよく、また、 R^8 は、4級化剤で導入されたメチル基、エチル基などのアルキル基であり、XはCl、 CH_3SO_4 などである。また、これらの式(6)～(9)の第4級アンモニウム塩のうち、N-メチルジエタノールアミン由来の化合物(式(10))及びトリエタノールアミン由来の化合物(11)が、特に本発明のエステル結合を有するカチオン界面活性剤として好ましい。

【0015】

ルシウム水溶液、0.6%のリン酸ナトリウム水溶液、1%の酢酸ナトリウム水溶液、1%のコハク酸ナトリウム水溶液、1%のクエン酸ナトリウム水溶液を、それぞれ個別に5g添加して均一に溶解した後、55℃で4週間加水分解テストを行った。加水分解量は脂肪酸の分析によって判定した。テスト前後の脂肪酸の含有量を表1示す。結果は比較例1と比べ脂肪酸の生成量が少なく本発明の加水分解抑制剤の加水分解抑制効果を示している。

【0017】〔比較例1〕N,Nジタロイルオキシ-N,Nジメチルアンモニウムクロライドを、カチオン界面活性剤として用いた。該界面活性剤73.3%、牛脂脂肪酸1.03%、遊離アミン及びアミン塩1.6%及びエタノール約24%からなるカチオン溶液100gに、水5gを加え均一に溶解後、実施例1と同一条件で加水分解テストを行った。テスト前後の脂肪酸の分析結果を表1に示す。また、該カチオン溶液100gに水1.5g(約1.48%)を加え、組成物を調製したところ、引火性が高まり、かつ溶解濃度が高いという問題が起こった。また、該カチオン溶液100gに水15g(約13.04%)を加えたところ、組成物の粘度が高くなり、また組成物のゲル化という問題が起こった。

【0018】

【表1】

表1 加水分解テスト(55℃、4週間)と添加剤効果

実施例 No.	添加剤	加水分解テスト前後の脂肪酸含有量(%)	
		テスト前%	テスト後%
実施例 1	塩化ナトリウム	0.99	1.68
	塩化カリウム	1.02	1.71
	硫酸ナトリウム	0.97	2.03
	硫酸カリウム	1.01	2.08
	硫酸マグネシウム	0.98	1.94
	塩化マグネシウム	0.97	2.12

	塩化カルシウム	0.99	2.73
	リン酸ナトリウム	0.98	2.65
	酢酸ナトリウム	1.00	3.02
	コハク酸ナトリウム	0.98	3.09
	クエン酸ナトリウム	1.02	2.97
比較例 1	ブランク	0.97	7.54
	水 1.5g	0.99	1.59

【0019】〔実施例2〕N，Nジタロイルオキシ-Nメチル-Nヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェートをカチオン界面活性剤として用いた。該界面活性剤73.8%、牛脂脂肪酸1.25%、遊離アミン及びアミン塩1.95%、並びにエタノール約23%からなるカチオン溶液100gに、1%の塩化ナトリウム水溶液、1%の塩化カリウム水溶液、0.6%の硫酸ナトリウム水溶液、0.6%の硫酸カリウム水溶液、0.6%の硫酸マグネシウム水溶液、0.6%の塩化マグネシウム水溶液、0.6%の塩化カルシウム水溶液、0.6%のリン酸ナトリウム、1%の酢酸ナトリウム水溶液、1%のコハク酸ナトリウム水溶液、1%のクエン酸ナトリウム水溶液をそれぞれ5g添加して均一に溶解した後、55℃で4週間加水分解テストを行った。加水分解量は脂肪酸の分析によって判定した。テスト前後の脂肪酸の含有量を表2に示す。結果は比較例1と比べ脂肪酸の生成量が少なく、本発明の加水

分解抑制剤の加水分解抑制効果を示している。

【0020】〔比較例2〕カチオン界面活性剤としてN，Nジタロイルオキシ-Nメチル-Nヒドロキシエチルアンモニウムメトサルフェートを使用した。該界面活性剤73.8%、牛脂脂肪酸1.25%、遊離アミン及びアミン塩1.95%、並びにエタノール約23%からなるカチオン溶液100gに、水5gを加え均一に溶解後、実施例1と同一条件で加水分解テストを行った。テスト前後の脂肪酸の分析結果を表2に示す。また、該カチオン溶液100gに水1.5g（約1.48%）を加え、組成物を調製したところ、引火性が高まり、かつ溶解温度が高くなるという問題が起こった。また、該カチオン溶液100gに水15g（約13.04%）を加えたところ、組成物の粘度が高くなり、また組成物のゲル化という問題が起こった。

【0021】

【表2】

表-1 加水分解テスト（55℃、4週間）と添加剤効果

実施例 No.	添加剤	加水分解テスト前後の脂肪酸含有量（%）	
		テスト前%	テスト後%
実施例2	塩化ナトリウム	1.21	1.98
	塩化カリウム	1.18	1.91
	硫酸ナトリウム	1.17	2.33
	硫酸カリウム	1.23	2.19
	硫酸マグネシウム	1.20	2.14
	塩化マグネシウム	1.19	2.42
	塩化カルシウム	1.20	2.93
	リン酸ナトリウム	1.22	3.12
	酢酸ナトリウム	1.18	3.33
	コハク酸ナトリウム	1.19	3.28
	クエン酸ナトリウム	1.22	3.97
比較例2	ブランク	1.20	8.13
	水 1.5g	1.18	2.02

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

D 0 6 M 11/04

Z